Effect of Filament Winding Methods on Surface Roughness and Fiber Volume Fraction of SiC_f/SiC Composite Tubes

Daejong Kim^{*,†}, Jongmin Lee^{***}, Ji Yeon Park^{*}, and Weon-Ju Kim^{*}

^{*}Nuclear Materials Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

^{**}Department of Materials Engineering, College of Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received September 13, 2013; Revised November 12, 2013; Accepted November 15, 2013)

SiC_f/SiC 복합체 튜브의 표면조도 및 섬유 부피 분율에 미치는 필라멘트 와인딩 방법의 영향

김대종^{*,†} · 이종민^{***} · 박지연^{*} · 김원주^{*}

^{*}한국원자력연구원 원자력재료개발부

^{**}충남대학교 재료공학과

(2013년 9월 13일 접수 ; 2013년 11월 12일 수정 ; 2013년 11월 15일 채택)

ABSTRACT

Silicon carbide and its composites are being considered as a nuclear fuel cladding material for LWR nuclear reactors because they have a low neutron absorption cross section, low hydrogen production under accident conditions, and high strength at high temperatures. The SiC composite cladding tube considered in this study consists of three layers, monolithic CVD SiC - SiC_f/SiC composite - monolithic CVD SiC. The volume fraction of SiC fiber and surface roughness of the composite layer affect mechanical and corrosion properties of the cladding tube. In this study, various types of SiC fiber preforms with tubular shapes were fabricated by a filament winding method using two types of Tyranno SA3 grade SiC fibers with 800 filaments/yarn and 1600 filaments/yarn. After chemical vapor infiltration of the SiC matrix, the surface roughness and fiber volume fraction were measured. As filament counts were changed from 800 to 1600, the surface roughness increased but the fiber volume fraction decreased. The SiC_f/SiC composite with a bamboo-like winding pattern has a smaller surface roughness and a higher fiber volume fraction than that with a zigzag winding pattern.

Key words: Silicon carbide, Filament winding, Surface roughness, Fiber volume fraction

1. 서 론

탄화규소(SiC)는 우수한 고온 기계적 특성, 낮은 중성자 흡수 단면적, 높은 중성자 조사특성 및 고온 수화화 환경에서의 내부식성 등으로 인하여 가압형 경수로(pressurized light water reactor, LWR)의 핵연료 피복관(nuclear fuel cladding) 재료로 사용되기 위한 연구가 진행되고 있다.¹⁻⁵⁾ SiC 및 SiC 복합체를 기본으로 하는 LWR 피복관은 핵분열 생성물을 담지하는 기능의 단미 SiC 내층, 인성 및 기계적 강도를 높여주기 위한 SiC_f/SiC 복합체 중간층, 원자로 수화화(water chemistry) 환경으로부터 복합체층을 보호하기 위한 단미 SiC 외층으로 구성된다(Fig. 1). 이들 중에서 중간층인 SiC_f/SiC 복합체층은 화학

기상침착법(chemical vapor infiltration, CVI)에 의해 제조된 SiC_f/SiC 복합체가 가장 우수한 내조사(neutron irradiation resistance) 특성을 보이고 있으며,^{6,7)} 강화 섬유는 불순물의 함량이 낮아 중성자 흡수 단면적이 낮고, 기계적 특성이 우수한 Hi-Nicalon Type S와 Tyranno SA3가 유력하게 거론되고 있다.

Fig. 1. Design concept of a multi-layered SiC composite for the LWR fuel cladding.²⁾

[†]Corresponding author : Daejong Kim

E-mail : dkim@kaeri.re.kr

Tel : +82-42-868-4559 Fax : +82-42-862-8549

복합체 중간층을 제조하기 위해서는 CVD SiC 내층 위에 SiC 섬유 프리폼(preform)을 제조해야 한다. 얇은 관 형태로 장섬유강화 복합체를 제조하기 위해서는 브레이딩(braiding) 또는 필라멘트 와인딩(filament winding) 방법이 적합하며,^{8,9)} 약 400 μm 두께 이하로 복합체층을 제조할 경우 섬유의 종류 및 권선 방법에 따라 1~2층 정도만 적층될 수 있다.

따라서, 복합체 권선 방법의 선택 및 패턴의 균일성은 핵연료 피복관용 복합체 특성에 매우 중요한 특성 중 하나이며, 가공의 분포 및 기지상 채움에 큰 영향을 미칠 수 있다. 특히 CVD SiC 외층의 경우 100 μm 미만의 두께를 가지게 되는데, 표면조도(surface roughness)가 클 경우, 복합체 최종 가공 시 복합체 중간층이 노출되는 문제점을 야기할 수 있기 때문에 표면조도를 최소화 할 필요가 있다. 또한, 복합체층 제조시 SiC 섬유의 권선 패턴에 따라 SiC 섬유의 부피 분율이 변화할 수 있고, 기지상 침착 거동에도 영향을 미치기 때문에 결과적으로 기계적 특성이 변할 수 있다.^{10,11)}

따라서, 본 연구에서는 다양한 필라멘트 와인딩법으로 제조된 SiC/SiC 복합체의 섬유 부피 분율과 표면조도를 분석하고 최적의 튜브형 프리폼 제조방법을 도출하고자 하였다.

2. 실험방법

고순화 처리된 흑연봉에 SiC가 약 300~330 μm 의 두께로 코팅된 9.1 mm 직경의 맨드릴(mandrel)에 SiC 섬유를 필라멘트 와인딩법으로 SiC 섬유 프리폼을 제조하였다. 강화 SiC 섬유는 Tyranno SA3 (Ube Industries, Japan)가 사용되었으며, 섬유의 한 가닥(yarn)에 800 필라멘트를 포함하고 있는 SA3-S1108PX와 1600 필라멘트를 포함하고 있는 SA3-S1116PX 섬유를 이용하였다. 두 SiC 섬유 모두 밀도는 3.10 g/cm^3 이며, 7.5 μm 의 필라멘트 직경을 가진다. 섬유의 권선을 위해 4축 장비(PICO Co., Korea)를 이용하였으며, +55/-55° 권선 각도를 가지도록 나선형(helical)로 제작되었다. Tyranno SA3 SiC 섬유는 결정질의 구조를 가지기 때문에 일반적인 SiC 섬유에 비해 큰 취성을 가진다. 따라서, 권선시 필라멘트의 끊김(peeling)이 쉽게 발생하며, 섬유에 큰 장력이 부과될 경우 섬유 다발이 완전히 단절되기도 한다. 따라서, 결정질의 SiC 섬유를 권선할 때 의도적인 응력은 부과되지 않았으며, SiC 섬유의 보빈(bobbin)이 회전할 때의 스푼 핀(spool pin)과의 마찰력에 의해서만 장력이 유지되도록 하였다. 또한, 섬유의 끊김을 줄이기 위해 보빈에서 맨드릴까지 접촉 부분을 최소화 하였다.

복합체의 부피밀도(bulk density, D_b)는 섬유 권선 전후의 질량 변화(Δm)와 SiC 기지상을 채운 후 주사전자현미

경(SEM)을 통해 복합체 두께를 측정하여 아래 식 (1)과 같이 부피분율(V)로부터 계산되었다.

$$D_b(\text{g}/\text{cm}^3) = \Delta m(\text{g}) / V(\text{cm}^3) \quad (1)$$

섬유가 권선된 SiC 섬유 프리폼의 표면조도 측정을 위해 접촉식 표면조도기(SV-624, Mitutoyo Co., Japan)를 사용하였으며, 1개의 샘플에 대해 4번 측정하여 평균값을 취했다. 접촉에 의한 섬유의 끊김을 방지하기 위하여, CH_3SiCl_3 (methyltrichlorosilane, MTS)를 원료가스로 사용한 H_2 분위기에서 화학기상침착(chemical vapor infiltration, CVD)법으로 SiC 기지상을 채운 후 표면조도를 측정하였다. 수직형 반응로를 이용하여 CVI를 수행하였으며, 1000°C의 증착온도에서 800 sccm의 총유량, 2.67 kPa의 증착압력에서 15시간 동안 증착이 이루어졌다. 침착 후 복합체층 외부에 코팅된 SiC 두께는 20 - 50 μm 가 되도록 시편을 준비 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SiC 섬유의 권선 형태

맨드릴의 직경과 SiC 섬유 다발의 폭(band width)이 일정할 경우, 권선 구간의 길이가 변함에 따라 최적 섬유 패턴이 결정이 된다. Fig. 2는 나선형 형태로 권선된 SA3-S1108PX SiC 섬유의 패턴을 보여 주고 있다. SA3-S1108PX SiC 섬유 다발 폭은 0.965 mm로 설정되었으며, 2층(layer)이 권선되었다. 권선 길이를 각각 95 mm, 100 mm, 97 mm,

Fig. 2. SiC fiber preforms of SA3-S1108PX helically wound with winding angle of +55/-55° on the mandrel with 9.1 mm in diameter.

Fig. 3. Schematics of SiC fiber preforms; (a) 1-return, (b) 2-return, (c) 6-return, and (d) 9-return.

103 mm로 조절함에 따라, 섬유의 패턴은 네 가지 형태로 나타난 것을 볼 수 있다.

Fig. 3은 SiC 섬유의 권선 패턴의 모식도를 보여 주고 있다. SA3-S1108PX 섬유를 17회 왕복을 할 때 1층이 완전히 채워지게 되며, 패턴에 따라 대나무 형상(bamboo-like)을 가지거나(Fig. 3(a), (b)), 지그재그(zigzag) 형상을 가지는 것을 볼 수 있다(Fig. 3(c), (d)). 대나무 형상을 가질 경우 겹치는 부분은 같은 선상의 원주방향으로 일렬로 정렬되며 총 17회의 겹침이 발생한다. 1-return 샘플의 경우 첫 번째 왕복 후 두 번째 궤적(fiber trajectory)은 첫 번째 궤적을 바로 인접해서 이루어지며, 순차적으로 빈 곳을 채우게 된다(winding sequence: 1, 2, 3, 4, 5 ... 17). 2-return 샘플은 첫 번째 왕복 후 두 번째 궤적은 첫 번째 궤적 간격(winding pitch)의 1/2 지점에서 위치하며, 세 번째 권선 궤적은 첫 번째 섬유 궤적을 인접해서, 네 번째는 두 번째 궤적과 인접해서 권선 된다(winding sequence: 1, 3, 5, 7, 9, ... 17). 두 가지 패턴 모두 1 층은 +55°와 -55° 방향을 가지는 1 개의 조밀한 단위 층(sub-layer)으로 구성이 된다. 반면 6-return과 9-return 시편의 경우 지그재그 형태를 띄게 되며, 6-return 샘플의 경우 첫 번째 섬유의 권선 후 두 번째는 1/6 지점, 7번째는 첫 번째 궤적의 인접한 부분으로 오게 된다. 또한, 13번째 궤적은 7번째 권선된 섬유의 인접 지점으로 오게 된다. 이러한 경우 1 층은 전체 면적의 1/3이 권선된 3개의 단위 층으로 구성된다(winding sequence: 1, 7, 13, 2, 8, 14 ... 17). 9-return 샘플의 경우 두 번째 권선 궤적은 첫 번째 궤적의 1/9에 위치하며, 10번째 궤적은 첫 번째와 9번째 궤적 사이에 위치하고, 전체 면적의 1/2이 권선된 2개의 단위 층으로 구성된다 (winding sequence: 1, 10, 2, 11, 3, 12 ... 17).

3.2. 섬유 권선 방법에 따른 섬유 부피 분율 변화

Fig. 4는 권선 패턴 및 섬유의 종류에 따른 섬유의 부피 분율 변화를 보여 주고 있다. SA3-S1108PX 섬유의 1-

Fig. 4. Volume fraction of SiC fibers in SiC_f/SiC composite tubes.

return과 2-return 샘플의 경우 섬유 부피 분율은 약 54.4%와 54.2%로 거의 동일한 것으로 나타났다. +55°와 -55° 권선 각도를 가지는 섬유가 겹치는 부분에서 불규칙적인 공극이 발생하며, 겹치는 부분은 2-return이 1-return 샘플에 비해 두 배가 된다. 그러나, 두 샘플의 winding sequence가 거의 동일하고, 겹치는 부분에서의 공극 역시 전체 부피에 비해 크지 않기 때문에 섬유 부피 분율의 변화는 거의 없는 것으로 판단된다. 그러나, 6-return과 9-return 샘플의 경우 섬유의 분율은 각각 48.1%와 45.8%로 크게 감소하게 된다. 6-return 샘플의 경우 두 번째 단위 층을 +55° 방향으로 권선 시, 첫 번째 단위 층은 전체 면적의 1/3만큼 (winding pitch = 2 × fiber band width) -55° 방향으로 섬유가 권선된 상태이며 (Fig. 3(c)), 세 번째 단위 층을 권선 할 때 -55° 방향으로 2/3 면적만큼 섬유가 덮여 있기 때문에 큰 장력으로 두 번째와 세 번째 단위 층을 압착시켜야 한다. 그러나 압착이 완전히 이루어지지 않았기 때문에 SiC 섬유 프리폼의 두께는 증가하였으며, 충분한 장력이 부과되지 않기 때문으로 판단된다. 9-return 샘

Fig. 5. Typical microstructure of the multi-layered SiC composite.

폴의 경우는 두 번째 단위층을 $+55^\circ$ 방향으로 권선할 때, -55° 방향의 SiC 섬유는 1/2 면적만큼 채워져 있으며, 또한 이들을 완전하게 압착시키기에 장력이 불충분한 것으로 보인다. SA3-S1116PX SiC 섬유는 SA3-S1108PX에 비해 섬유 부피 분율이 최대 약 10%까지 떨어진 것을 볼 수 있다. 이는 장력이 크게 부과되지 않았기 때문에 같은 권선 패턴을 가지더라도 섬유의 퍼짐 현상(spreading)이 800 필라멘트로 이루어진 SA3-S1108PX 섬유에 비해 적게 발생하고, 섬유의 필라멘트 수가 SA3-S1108PX에 비해 많기 때문에 압착도 충분히 일어나지 않았기 때문으로 판단된다.

3.3. 섬유 권선 방법에 따른 표면조도 변화

Fig. 5는 화학기상침착을 15시간 수행한 후 SiC_f/SiC 복합체의 미세구조를 보여주고 있다. 화학기상침착에 의해 복합체의 밀도는 약 90%까지 채워졌음을 볼 수 있다. SiC 최외각층의 두께는 약 30 mm로 측정되었으며, 복합체 표면에 균일한 두께로 증착 되어 있어 복합체의 표면 형태를 잘 반영하고 있다고 볼 수 있다.

SiC 복합체 튜브 표면의 산술평균조도(Arithmetical Mean Roughness, R_a)는 식 (2)와 같이 25 mm 측정구간(l)의 중심값으로부터 아래와 위 부분의 전체면적을 구한 다음, 측정구간의 길이로 나눈 값을 취했다.

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x)| dx \quad (2)$$

Fig. 6는 6-return 패턴을 가지는 SA3-S1116PX 섬유가 권선된 SiC_f/SiC 복합체의 표면조도 측정값 및 산술평균조도 값을 보여준다.

Fig. 7과 Fig. 8은 SA3-S1108PX와 SA3-S1116PX SiC 섬유가 권선된 SiC_f/SiC 복합체의 권선패턴에 따른 표면

Fig. 6. Roughness curves to obtain the arithmetic average of absolute value of the SiC_f/SiC composite reinforced by SA3-S1116PX SiC fiber.

Fig. 7. Surface roughness of SiC_f/SiC composite tubes reinforced by Tyranno SA3-S1108PX and Tyranno SA3-S1116PX SiC fibers.

Fig. 8. Surface roughness of the 1-return patterned SiC_f/SiC composites reinforced by SA3-S1108PX and SA3-S1116PX SiC fibers wound with $+55^\circ/-55^\circ$ angle. The roughness curves were vertically shifted for clarity.

조도 변화를 보여주고 있다. SA3-S1I08PX 섬유가 와인딩된 복합체의 경우 1-return과 2-return 샘플에서 거의 동일한 표면조도 값(1-return = 32.3 μm , 2-return = 32.0 μm)을 얻을 수 있었다. 이는 권선 패턴이 거의 동일하기 때문이다. 그러나, 6-return 및 9-return 시편의 경우 표면조도가 40.6 μm 및 36.2 μm 로 상승하였다. 표면 조도는 섬유 부피 분율과도 밀접한 관계가 있으며, 9-return의 경우 Fig. 3(d)에서도 볼 수 있는 바와 같이, 첫 번째 단위 층의 빈 공간(winding pitch)에 두 번째 단위 층이 권선 되는데, 이 때 두 단위 층이 완전히 압착될 만큼의 충분한 섬유 장력이 인가되지 않기 때문에, 단위 층 간의 높낮이 차이가 발생하게 된다. 6-return 샘플 역시 첫 번째, 두 번째, 세 번째 단위 층이 모두 표면에 드러나게 되고(Fig. 3(c)), 이들의 높낮이 차이로부터 큰 표면조도를 야기한 것으로 보인다.

SiC 섬유의 필라멘트 수 역시 표면조도에 큰 영향을 미치는 것을 볼 수 있다. 같은 권선 패턴을 가지는 SA3-S1I08PX와 SA3-S1I16PX SiC 섬유 복합체의 경우, 필라멘트 수가 증가함에 따라 표면조도는, 1-return 샘플과 6-return 샘플에서 각각 19.5%와 24.3% 증가했다. 필라멘트 수가 많을수록 SiC 섬유의 두께가 두꺼워지기 때문에, 섬유 자체의 높낮이 차이가 크게 발생한다(Fig. 6). 또한, 필라멘트 수가 많은 섬유일수록 권선 시 장력에 의한 섬유의 퍼짐이 잘 이루어지지 않기 때문에 1600 필라멘트에서 더욱 불균일한 표면구조가 관찰이 된다(Fig. 8).

4. 결 론

Tyranno SA3급의 SiC 섬유인 SA3-S1I08PX와 SA3-S1I16PX를 이용하여 CVD SiC가 코팅된 흑연 맨드릴에 +55/-55° 각도의 나사선 형태로 필라멘트 와인딩을 수행하였다. SiC 섬유 프리폼을 화학기상침착법(CVI)으로 SiC 기지상을 침착시킨 후, 표면조도와 섬유의 부피 분율을 측정하였다.

대나무 형상의(bamboo-like) 패턴으로 SiC 섬유가 권선될 경우, 지그재그 패턴보다 섬유의 부피 분율이 크게 높아졌다. 이는 지그재그 패턴을 가질 경우 단위 층들 사이가 완전히 압착되지 않는 반면, 대나무 형상의 패턴의 경우 +55° 각도의 섬유와 -55° 각도의 섬유가 간섭이 없이 섬유가 감기기 때문이다. 동일한 원인에 의해 표면조도 역시 상승하였다.

1600 필라멘트로 이루어진 SA3-S1I16PX SiC 섬유를 이용하여 섬유 프리폼을 제조할 경우, 표면조도는 800 필라멘트의 SA3-S1I08PX SiC 섬유에 비해 약 20% 이상 상승

하였으며, 섬유 부피 분율 역시 감소하였다.

Acknowledgment

섬유 권선 실험에 도움을 주신 한국에너지기술연구원의 한인섭 박사님, 김세영님께 진심으로 감사 드립니다. 이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(원자력연구개발사업, No. 2012M2A8A5009818).

REFERENCES

1. K. Yueh, D. Carpenter, and H. Feinroth, "Clad in Clay," *Nucl. Eng. Int.*, **55** 14-16 (2010).
2. W.-J. Kim, D. Kim, and J. Y. Park, "Fabrication and Material Issues for the Application of SiC Composites to LWR Fuel Cladding," *Nucl. Eng. Technol.*, **45** [4] 565-72 (2013).
3. W.-J. Kim, S. M. Kang, K. H. Park, A. Kohyama, W. -S. Ryu, and J.Y. Park, "Fabrication and Ion Irradiation Characteristics of SiC-Based Ceramics for Advanced Nuclear Energy Systems (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [8] 575-81 (2005).
4. C. R. F. Azevedo, "Selection of Fuel Cladding Material for Nuclear Fission Reactors," *Eng. Failure Anal.*, **18** [8] 1943-62 (2011).
5. D. Kim, J. Lee, W.-J. Kim, S.G. Yoon, and J.Y. Park, "Deposition of β -SiC by a LPCVD Method and the Effect of the Crystallographic Orientation on Mechanical Properties (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **50** [1] 43-49 (2013).
6. H. Feinroth, M. Ales, E. Barringer, G. Kohse, D. Carpenter, and R. Jaramillo, "Mechanical Strength of CTP Triplex SiC Fuel Clad Tubes after Irradiation in MIT Research Reactor under PWR Coolant Conditions"; pp. 47-58 in *Silicon Carbide and Carbon Composites*, Vol. 30, *Ceramic Engineering and Science Proceeding*, Ed. by Y. Katoh and A. Cozzi, John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.
7. Y. Katoh, T. Nozawa, L. L. Snead, K. Ozawa, and H. Tanigawa, "Stability of SiC and Its Composites at High Neutron Fluence," *J. Nucl. Mater.*, **417** [1-3] 400-05 (2011).
8. D. Shaw-Stewart, "Filament Winding - Materials & Engineering," *Mater. Des.*, **6** [3] 140-44 (1985).
9. C. Ayranci and J. Carey, "2D Braided Composites: A Review for Stiffness Critical Applications," *Compos. Struct.*, **85** [1] 43-58 (2008).
10. M. Lossie and H.V. Brussel, "Design Principles in Filament Winding," *Compos. Manuf.*, **5** [1] 5-13 (1994).
11. P. D. Soden, R. Kitching, P. C. Tse, and Y. Tsavalas, "Influence of Winding Angle on the Strength and Deformation of Filament-Wound Composite Tubes to Uniaxial and Biaxial Load," *Compos. Sci. Technol.*, **46** [4] 363-78 (1993).